

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/040832 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/40, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11498
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-339309 2001 年 11 月 5 日 (05.11.2001) JP  
特願2002-080517 2002 年 3 月 22 日 (22.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応  
化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区 中丸子  
1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅田 祥樹

(SUGETA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒234-0055 神奈川県 横  
浜市 港南区 日野南 5-6-10 Kanagawa (JP). 金  
子 文武 (KANEKO, Fumitake) [JP/JP]; 〒253-0111 神  
奈川県 高座郡 寒川町 一之宮 7-8-23-401  
Kanagawa (JP). 立川 俊和 (TACHIKAWA, Toshikazu)  
[JP/JP]; 〒227-0061 神奈川県 横浜市 青葉区 桜台  
27-7-B201 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 長谷川 洋子 (HASEGAWA, Yoko); 〒103-  
0013 東京都 中央区 日本橋人形町 2-2-3 堀口ビ  
ル 403 号 長谷川特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

[続葉有]

(54) Title: AGENT FOR FORMING COATING FOR NARROWING PATTERN AND METHOD FOR FORMING FINE PAT-  
TERN USING THE SAME

(54) 発明の名称: パターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法

(57) Abstract: An agent for forming a coating for narrowing a pattern which is applied on a substrate having a photoresist pattern and narrows the spacings among respective photoresist patterns by the thermal shrinkage thereof, to thereby form a finer pattern, characterized in that it comprises a water-soluble polymer and a surfactant; and a method for forming a fine pattern using the agent for forming the coating. The agent for forming a coating for narrowing a pattern allows the formation of a fine pattern which is excellent in controllability for its pattern dimension, exhibits a good profile, and complies with the requirements for characteristics in a semiconductor device.

(57) 要約:

ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用を利用して  
ホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめて微細パターンを形成するために使  
用されるパターン微細化用被覆形成剤であって、水溶性ポリマーと界面活性剤を  
含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤、および該被覆形成剤を  
用いた微細パターンの形成方法を開示する。本発明により、パターン寸法の制御  
性に優れるとともに、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性  
を備えた微細パターンを得ることができる被覆形成剤およびこれを用いた微細パ  
ターン形成方法が提供される。

WO 03/040832 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## パターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法

## 5 技術分野

本発明はホトリソグラフィ技術分野におけるパターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応し得るパターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法に関する。

10

## 背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の電子部品の製造においては、基板にエッチングなどの処理を施すに際し、活性放射線に感応するいわゆる感放射線ホトレジストを用いて基板上に被膜（ホトレジスト層）を設け、次いでこれを活性放射線で選択的に照射して露光し、現像処理を行って、ホトレジスト層を選択的に溶解除去して基板上に画像パターン（ホトレジストパターン）を形成し、これを保護層（マスクパターン）として基板にホールパターン、トレンチパターン等のコンタクト用パターンなどの各種パターンを形成するホトリソグラフィ技術が用いられている。

20 近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まり、これらパターンの形成についても微細化が進み、現在パターン幅 $0.20\mu\text{m}$ 以下の超微細加工が要求されており、マスクパターン形成に用いられる活性光線も、KrF、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光や、電子線などの短波長の照射光が利用され、マスクパターン形成材料としてのホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの研究・開発が行われている。

25

このようなホトレジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超えるパターン微細化用技術の研究・開発が行われている。

例えば、特開平 5-166717 号公報では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、ベークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁～表面に形成し、前記ミキシング生成用レジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。また特開平 5-241348 号公報では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

しかしながらこれらの方法は、レジストパターン側壁に形成される層の厚さのコントロールが難しく、ウェーハ面内の熱依存性が十数 nm/℃ 程度と大きく、現在の半導体デバイスの製造で用いられる加熱装置ではウェーハ面内を均一に保つことが非常に困難であり、パターン寸法のバラツキが顕著にみられるという問題がある。

一方、レジストパターンを熱処理等で流動化させパターン寸法を微細化する方法も知られている。例えば特開平 1-307228 号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行って、レジストパターンの断面形状を変形させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。また特開平 4-364021 号公報では、レジストパターンを形成した後、加熱し、レジストの流動化によりそのパターン寸法を変化させて微細なパターンを形成する方法が開示されている。

これらの方法は、ウェーハ面内の熱依存性が数 nm/℃ 程度であり、この点での問題点は少ないものの、熱処理によるレジストの変形・流動のコントロールが困難なため、ウェーハ面内で均一なレジストパターンを設けることが難しいという問題がある。

上記方法をさらに発展させた方法として、例えば特開平 7-45510 号公報

では、基板上にレジストパターンを形成した後、基板上に前記レジストパターンの流動しすぎを防止するためのストッパとしての樹脂を形成し、次いで熱処理し、レジストを流動化させてパターン寸法を変化させた後、樹脂を除去して微細なパターンを形成する方法が開示されている。そして上記樹脂として、具体的にはポリビニルアルコールを用いているが、ポリビニルアルコールは、水に対する溶解性が不十分なため、水洗で完全に除去することが難しく、良好なプロフィルのパターンの形成が難しく、また経時安定性の面でも必ずしも満足し得るものとはいえないことに加え、塗布性が良好でない等の問題があり、実用化に至っていない。

- さらに現在、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆材料を塗布する際、
- 10 気泡（マイクロフォーム）発生という問題があり、これが最終的にはディフェクトと呼ばれるパターン欠陥の発生に関係しているといわれることから、このような問題点も併せて解決し得る被覆用材料が要求されている。

- なお、特開 2001-281886 号公報には、水溶性樹脂を含有するレジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜をレジストパターン表面に被覆した後、
- 15 レジストパターン表面層をアルカリ可溶性に転換し、次いで該表面層と酸性被膜をアルカリ性溶液で除去して、レジストパターンを縮小させる方法が開示され、また、特開 2002-184673 号公報には、基板上にレジストパターンと、該レジストパターン上に水溶性膜形成成分を含む塗膜を形成し、これらレジストパターンと塗膜を熱処理した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液
- 20 に浸水させて、ドライエッチング工程を経ることなく微細化レジストパターンを形成する方法が開示されているが、これらはいずれもレジストパターン自体を微細化する方法であり、本願発明とその目的が全く異なる。

#### 発明の開示

- 25 本発明は、特に被覆形成剤を用いたパターンの微細化において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができるパターン微細化用被覆形成剤およびこれを用いた微細パターン形成方法を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめて微細パターンを形成するために使用されるパターン微細化用被覆形成剤であって、水溶性ポリマーと界面活性剤を含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤を提供する。

上記において、界面活性剤として、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

また本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に、上記パターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該パターン微細化用被覆形成剤を熱収縮させ、この熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記パターン微細化用被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法を提供する。

上記において、熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で行うのが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、ホトレジストパターンを有する基板上を被覆するためのものであって、加熱による該被覆形成剤の熱収縮作用によってホトレジストパターンを幅広・広大ならしめ、これにより上記ホトレジストパターン間の間隔、すなわちホトレジストパターンにより画定されるホールパターン、トレンチパターンなどのパターンの広さや幅、を狭小ならしめた後、当該被覆を完全に除去して、微小なパターンを形成するのに用いられるものである。

かかる本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、水溶性ポリマーと界面活性剤を含有する。

上記水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキ

シ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

ビニル系重合体としては、例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

セルロース系誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

アルキレングリコール系重合体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の付加重合体または付加共重合体などが挙げられる。

尿素系重合体としては、例えば、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素等を構成成分とするものが挙げられる。

メラミン系重合体としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソプトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミン等を構成成分とするものが挙げられる。

さらに、エポキシ系重合体、アミド系重合体などの中で水溶性のものも用いることができる。

中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合

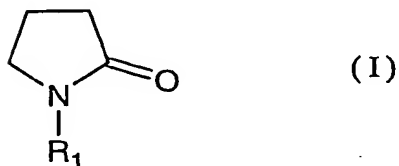
体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特に、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体と、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつづ、ホトレジストパターン間隔の収縮効率を高くすることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

水溶性ポリマーは、共重合体として用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系重合体の配合比を、それ以外の他の構成重合体よりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系重合体を上記のように過多に配合する以外に、p-ト  
ルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

上記界面活性剤としては、特に限定されるものでないが、上記水溶性ポリマーに添加した際、溶解性が高く、懸濁を発生せず、ポリマー成分に対する相溶性がある、等の特性が必要である。このような特性を満たす界面活性剤を用いることにより、従来問題となっていた、特に被覆用材料を塗布する際の気泡（マイクロフォーム）発生と関係があるとされる、ディフェクトの発生をより効果的に防止することができる。

上記の点から、本発明に用いられる界面活性剤としては、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式 (I)

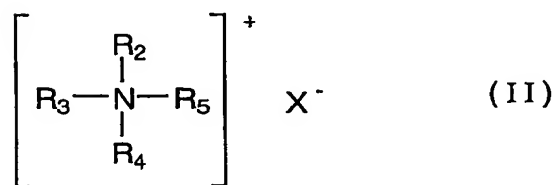


(式中、 $R_1$ は炭素原子数6以上のアルキル基を示す)  
で表されるものが好ましい。



かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン（「SURFADONE LP100」；ISP社製）が好ましく用いられる。

第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式（II）

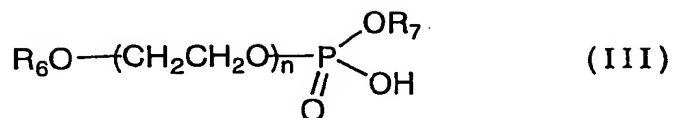


〔式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し（ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す）； $X^-$ は水酸化物イオンまたはハロゲンイオンを示す〕

で表されるものが好ましい。

かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式（III）



(式中、 $\text{R}_6$ は炭素原子数1～10のアルキル基またはアルキルアシル基を示し； $\text{R}_7$ は水素原子または $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{R}_6$ （ここで $\text{R}_6$ は上記で定義したとおり）を示し； $n$ は1～20の整数を示す）

5    で示されるものが好ましい。

かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的には「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」（以上、いずれも第一工業製薬（株）製）等として市販されているものを好適に用いることができる。

10    これら界面活性剤の中でも、特にディフェクト低減の点からは、ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤が好ましく用いられる。

界面活性剤の配合量は、被覆形成剤（固形分）に対して0.1～10質量％程度とするのが好ましく、特には0.2～2質量％程度である。上記配合量範囲を外れた場合、塗布性の悪化に起因する、面内均一性の低下に伴うパターンの収縮率のバラツキ、あるいはマイクロフォームと呼ばれる塗布時に発生する気泡に因果関係が深いと考えられるディフェクトの発生といった問題が生じるおそれがある。

本発明のパターン微細化用被覆形成剤には、不純物発生防止、pH調整等の点から、所望により、さらに水溶性アミンを配合してもよい。

20    かかる水溶性アミンとしては、25℃の水溶液におけるpKa（酸解離定数）が7.5～13のアミン類が挙げられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-（2-アミノエトキシ）エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、ト

リエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、1，4－ブタンジアミン、N－エチル－エチレンジアミン、1，2－プロパンジアミン、1，3－プロパンジアミン、1，6－ヘキサレンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；トリエチルアミン、2－エチル－ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N－メチル－ピペラジン、メチル－ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140℃以上（760mmHg）のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく用いられる。

水溶性アミンを配合する場合、パターン微細化用被覆形成剤（固形分）に対して0.1～30質量％程度の割合で配合するのが好ましく、特に2～15質量％程度である。0.1質量％未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量％超ではホトレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

また本発明のパターン微細化用被覆形成剤には、ホトレジストパターン寸法の微細化、ディフェクトの発生抑制などの点から、所望により、さらに非アミン系水溶性有機溶媒を配合してもよい。

かかる非アミン系水溶性有機溶媒としては、水と混和性のある非アミン系有機溶媒であればよく、例えばジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2－ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミド等のアミド類；N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、N－プロピル－2－ピロリドン、N－ヒドロキシメチル－2－ピロリドン、N－ヒドロキシエチル－2－ピロリドン等のラクタム類；1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジエチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジイソプロピル－2－イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ

ールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1，2-ブチレングリコール、1，3-ブチレングリコール、2，3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。中でも、ホトレジストパターン寸法の微細化、ディフェクト発生抑制の点から多価アルコール類およびその誘導体が好ましく、特にグリセリンが好ましく用いられる。非アミン系水溶性有機溶媒は1種または2種以上を用いることができる。

非アミン系水溶性有機溶媒を配合する場合、水溶性ポリマーに対して0.1～30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特に0.5～15質量%程度である。上記配合量が0.1質量%未満ではディフェクト低減効果が低くなりがちであり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンとの間でミキシング層を形成しがちとなり、好ましくない。

本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、3～50質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5～30質量%濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量%未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

なお、本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超えるほどに解像性を向上させる効果を奏し、また基板面内におけるパター

ンのバラツキを是正して面内均一性を得ることができ、さらに、蛍光光の基板からの反射光等に起因するパターン形状の乱れ（ラフネス）を是正してプロフィールの良好なパターンを形成することができる。さらに、ディフェクト発生を抑制することができる効果を奏する。

- 5      本発明に係る微細パターン形成方法は、ホトレジストパターンを有する基板上に、上記のパターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、この熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記被覆形成剤を除去する工程を含む。

- 10      ホトレジストパターンを有する基板の作製は、特に限定されるものでなく、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造において用いられる常法により行うことができる。例えば、シリコンウェーハ等の基板上に、化学増幅型等のホトレジスト用組成物を、スピナーなどで塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、縮小投影露光装置などにより、紫外線、d e e p - U V、エキシマレーザー光などの活性光線を、所望のマスクパターンを  
15      介して照射するか、あるいは電子線により描画した後、加熱し、次いでこれを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等のアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することによって、基板上にホトレジストパターンを形成することができる。

- 20      なお、ホトレジストパターンの材料となるホトレジスト用組成物としては、特に限定されるものではなく、i、g線用ホトレジスト組成物、K r F、A r F、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー用ホトレジスト組成物、さらにはE B（電子線）用ホトレジスト組成物等、広く一般的に用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

- 25      次いで、このようなホトレジストパターンを有する基板上に、パターン微細化用被覆形成剤を塗布し被覆する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80～100℃の温度で30～90秒間、基板にプリベークを施してもよい。

被覆方法は従来の熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従って行うことができる。すなわち、例えばバーコーター法、ロールコーター法、スリッ

トコーター法、スピナーを用いた回転塗布等の公知の塗布手段により、上記パターン微細化用被覆形成剤の水溶液を基板上に塗布する。

次いで熱処理を行って、被覆形成剤からなる塗膜を熱収縮させる。この塗膜の熱収縮作用により、該塗膜に接するホトレジストパターンが塗膜の熱収縮相当分  
5 幅広・広大となり、ホトレジストパターンどうしが互いに近接した状態となって  
ホトレジストパターン間の間隔が狭められる。このホトレジストパターン間の間  
隔は、すなわち、最終的に得られるパターンの径や幅を規定することから、上記  
したパターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜の熱収縮によりホールパターンの  
径やトレンチパターンの幅を狭小化させることができ、パターンの微小化を行う  
10 ことができる。

加熱温度は、パターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜の収縮を起し得る温度  
であって、パターンの微細化を行うに十分な温度であれば、特に限定されるもの  
でないが、ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱するのが好ま  
しい。ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度とは、パターン微細化用  
15 被覆形成剤からなる塗膜が形成されてなく、ホトレジストパターンだけを形成し  
た基板を加熱した場合、該ホトレジストパターンに寸法変化（例えば、自発的流  
動による寸法変化等）を生じさせない温度をいう。このような温度での加熱処理  
により、プロフィールの良好な微細パターンの形成をより一層効果的に行うことが  
でき、また特にウェーハ面内におけるデューティ比（Duty）比、すなわちウェー  
20 ハ面内におけるパターン間隔に対する依存性を小さくすることができる等の点に  
おいて極めて効果的である。現在のホトリソグラフィ技術において用いられる  
種々のホトレジスト組成物の軟化点等を考慮すると、好ましい加熱処理は通常、  
80～160℃程度の温度範囲で、ただしホトレジストに熱流動を起さない温度  
で、30～90秒間程度行われる。

25 また、パターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜の厚さとしては、ホトレジス  
トパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましい。

この後、パターン上に残留するパターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜は、  
水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。

なお、水除去に先立ち、所望によりアルカリ水溶液（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリンなど）でリンス処理をしてもよい。本発明に係るパターン微細化用被覆形成剤は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびホトレジストパターンから完全に除去することができる。

- 5     そして基板上に、幅広・広大となったホトレジストパターンの間に画定された、微小化されたパターンを有する基板が得られる。

本発明により得られる微細パターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりもより微細なパターンサイズを有するとともに、良好なプロファイルを有し、所要の要求特性を十分に満足し得る物性を備えたものである。

- 10     本発明が適用される技術分野としては、半導体分野に限られず、広く液晶表示素子、磁気ヘッド製造、さらにはマイクロレンズ製造等に用いることが可能である。

#### 実施例

- 15     次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

#### 実施例 1

- 20     基板上にポジ型ホトレジストである「TDUR-P036PM」（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、80℃で90秒間ベーク処理し、膜厚0.48μmのホトレジスト層を形成した。

- 25     該ホトレジスト層に対して、KrFエキシマレーザー露光装置（「キャノンFPA-3000EX3」；キャノン（株）製）を用いて露光処理し、120℃にて90秒間加熱処理を施し、2.38質量% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、直径180nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が180nm）のホールパターンを形成した。

次に、このホールパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー

(アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））10 g、およびN-アルキルピロリドン系界面活性剤として「SURFADONE LP100」（ISP社製）0.02 gを純水に溶解し、全体の固形分濃度を8.0質量%としたパターン微細化用被覆形成剤を塗布し、116℃で60秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて該被覆形成剤を除去した。このときホールパターンの直径は約160 nmであった。また、塗膜の面内均一性も良好で、フローレートのバラツキも少なく抑えることができ、マイクロフォームの発生に起因するディフェクトの発生を低減することができた。得られたパターンのプロフィルも良好であった。

### 実施例 2

10 実施例 1 と同様の方法でホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、直径180 nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が180 nm）のホールパターンを形成した。

次に、このホールパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））10 g、トリエタノール  
15 アミン0.9 g、およびN-アルキルピロリドン系界面活性剤として「SURFADONE LP100」（ISP社製）0.02 gを純水に溶解し、全体の固形分濃度を8.0質量%としたパターン微細化用被覆形成剤を塗布し、116℃で60秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて該被覆形成剤を除去した。このときホールパターンの直径は約160 nmであった。また、塗膜の面内均一性も良好で、  
20 フローレートのバラツキも少なく抑えることができ、マイクロフォームの発生に起因するディフェクトの発生を低減することができた。得られたパターンのプロフィルも良好であった。

### 実施例 3

実施例 1 と同様の方法でホトレジストパターンを形成した。このホトレジスト  
25 パターンの形成により、パターン幅180 nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が180 nm）のトレンチパターンを形成した。

次に、このトレンチパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））10 g、トリエタノール



ルアミン 0.9 g、および第 4 級アンモニウム系界面活性剤として HD TMAH  
(ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド; 和光純薬 (株) 製) 0.  
02 g を純水に溶解し、全体の固形分濃度を 8.0 質量%としたパターン微細化  
用被覆形成剤を塗布し、116℃で60秒間加熱処理を行った。続いて23℃で  
5 純水を用いて該被覆形成剤を除去した。このときトレンチパターンのパターン幅  
は約160 nmであった。また、塗膜の面内均一性も良好で、フローレートのバ  
ラツキも少なく抑えることができ、マイクロフォームの発生に起因するディフェ  
クトの発生を低減することができた。得られたパターンのプロファイルも良好であ  
った。

10

#### 実施例 4

実施例 1 と同様の方法でホトレジストパターンを形成した。このホトレジスト  
パターンの形成により、直径181.5 nm (すなわち、ホトレジストパターン  
がなす間隔が181.5 nm) のホールパターンを形成した。

15

次に、このホールパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー  
(アクリル酸: ビニルピロリドン=2:1 (質量比)) 6.93 g、およびポリ  
オキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤として「プライサーフ A 210  
G」(第一工業製薬 (株) 製) 0.07 g を純水 93 g に溶解して調製したパタ  
ーン微細化用被覆形成剤を塗布し、120℃で60秒間加熱処理した。続いて2  
3℃で純水を用いて該被覆形成剤を除去した。このときホールパターンの直径は  
20 161.4 nmであった。また、塗膜の面内均一性も良好で、フローレートのバ  
ラツキも少なく抑えることができ、マイクロフォームの発生に起因するディフェ  
クトのカウント数は、実施例 1~3 でのディフェクトのカウント数の15%程度  
で、極めて有効にディフェクトが低減できた。得られたパターンのプロファイルも  
良好であった。

25

#### 実施例 5

実施例 1 と同様の方法でホトレジストパターンを形成した。このホトレジスト  
パターンの形成により、直径181.5 nm (すなわち、ホトレジストパターン  
がなす間隔が181.5 nm) のホールパターンを形成した。

次に、このホールパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））6.73g、ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤として「プライサーフA210G」（第一工業製薬（株）製）0.07g、およびグリセリン0.20gを純水93gに溶解して調製したパターン微細化用被覆形成剤を塗布し、120℃で60秒間加熱処理した。続いて23℃で純水を用いて該被覆形成剤を除去した。このときホールパターンの直径は160.2nmであった。また、塗膜の面内均一性も良好で、フローレートのバラツキも少なく抑えることができ、マイクロフォームの発生に起因するディフェクトのカウント数は0に近かった。得られたパターンのプロファイルも良好であった。

#### 実施例6

実施例1と同様の方法でホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、直径181.5nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が181.5nm）のホールパターンを形成した。

次に、このホールパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））6.73g、ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤として「プライサーフA210G」（第一工業製薬（株）製）0.07g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル0.20gを純水93gに溶解して調製したパターン微細化用被覆形成剤を塗布し、120℃で60秒間加熱処理した。続いて23℃で純水を用いて該被覆形成剤を除去した。このときホールパターンの直径は160.2nmであった。また、塗膜の面内均一性も良好で、フローレートのバラツキも少なく抑えることができ、マイクロフォームの発生に起因するディフェクトのカウント数は0に近かった。得られたパターンのプロファイルも良好であった。

#### 比較例1

実施例1と同様の方法でホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン幅180nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が180nm）のトレンチパターンを形成した。

次に、このトレンチパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））10 gを純水に溶解し、全体の固形分濃度を8.0質量％とした被覆形成剤を塗布し、116℃で60秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。このときトレンチパターンのパターン幅は約160 nmで、トレンチパターンの微細化という目的は達成し得たものの、ディフェクトの発生状況を同様に観察したところ、塗布性の悪化に起因する、塗膜の面内均一性の低下に伴うレジストパターン間のフローレートバラツキが発生し、さらにはマイクロフォームの発生に伴うディフェクトが発生していた。

10

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明のパターン微細化用被覆形成剤および微細パターンの形成方法は、パターン寸法の制御性に優れるとともに、パターン微細化用被覆形成剤（塗膜）の除去性に優れ、かつ、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンの形成に有用である。

15

## 請 求 の 範 囲

1. ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめて微細パターンを形成するために用いられるパターン微細化用被覆形成剤であって、水溶性ポリマーと界面活性剤を含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤。  
5
2. 界面活性剤がN-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。  
10
3. 界面活性剤を、被覆形成剤（固形分）中に0.1～10質量%含有する、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。
4. 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、およびナイロン系重合体の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。  
15
5. 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、およびアクリル系重合体から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。
6. パターン微細化用被覆形成剤が濃度3～50質量%の水溶液である、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。  
20
7. ホトレジストパターンを有する基板上に、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、この熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記パターン微細化用被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法。  
25
8. 熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で行う、請求項7記載の微細パターンの形成方法。
9. パターン微細化用被覆形成剤を水で除去する、請求項7記載の微細パタ

ーンの形成方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/40, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> Cl<sup>7</sup> G03F7/40, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-283910 A (Mitsubishi Electric Corp.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
X Y	WO 01/00735 A1 (Clariant International Ltd.), 04 January, 2001 (04.01.01), Full text & JP 2001-19860 A & EP 1152036 A1	1,3-9 2
X Y	JP 2001-281886 A (JSR Corp.), 10 January, 2001 (10.10.01), Full text; all drawings (Family: none)	1,3-9 2
X Y	US 5858620 A1 (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 12 January, 1999 (12.01.99), Full text; all drawings & JP 10-73927 A	1,3-9 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 February, 2003 (03.02.03)	Date of mailing of the international search report 18 February, 2003 (18.02.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/40, H01L21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/40, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-283910 A (三菱電機株式会社) 1999. 10. 15, 全文全図, (ファミリーなし)	1-9
X Y	WO 01/00735 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 2001. 01. 04, 全文, & J P 2001-19860 A & E P 1152036 A1	1, 3-9 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 03

国際調査報告の発送日

18.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)